

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/305

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

| | |
|-------------|-----|
| RECEIVED | |
| 16 FEB 2005 | |
| WIPO | PCT |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 003 888.0

Anmeldetag: 27. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Mesoionische Pigmente

IPC: C 09 B 57/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

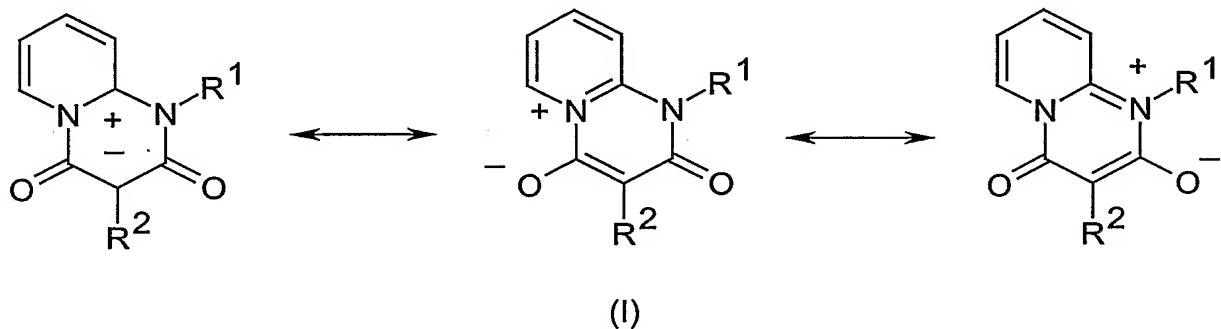
Klostermeyer

Beschreibung

Mesoionische Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mesoionische Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pigmente.

In der Literatur [W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, Heterocycles 1982, 19, 1083-1148; C. Wentrup et al., J.Chem.Soc, Perkin Trans 2 2000, 2096-2108] sind mesoionische Verbindungen der Formel (I)



beschrieben, wobei die Radikale R¹ für Methyl oder Phenyl und R² für Methyl oder Wasserstoff stehen. Im folgenden wird für Mesoionen nur die zuerst gezeigte Darstellungsweise verwendet.

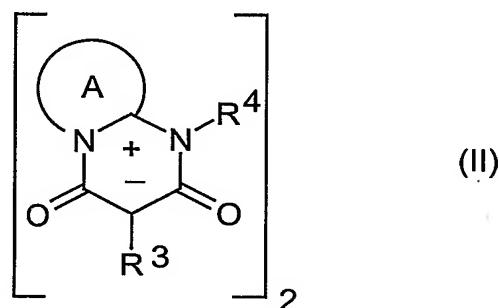
Diese Verbindungen zeigen hohe Schmelzpunkte und sind als gelbe Kristalle beschrieben. Bei ihrer Herstellung fiel auf, dass sie Festkörperfluoreszenz zeigen, aber als Pigmente aufgrund ihrer geringen Farbstärke nicht geeignet sind.

Festkörperfluoreszierende Pigmente sind ausgesprochen selten. Kommerziell erhältliche Farbmittel wie Pigment Gelb 101 und die sogenannten Fluoreszenzpigmente, die auf Inkorporation von Farbstoffen in Polymere beruhen, befriedigen den Bedarf nicht, da die Lichtbeständigkeit dieser Pigmente für viele Anwendungsgebiete nicht ausreicht.

Es bestand die Aufgabe, leuchtend bunte und vorzugsweise fluoreszierende Pigmente bereitzustellen, die die hohen Echtheitseigenschaften von Pigmenten, wie Temperaturbeständigkeit, Licht- und Lösemittelechtheit sowie Migrationsbeständigkeit, mit der Brillanz von Fluoreszenzfarbstoffen verbinden.

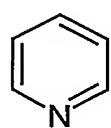
Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Dimerisierung von Verbindungen der Formel (I) über eine Phenylengruppe die Farbstärke deutlich erhöht und zudem Materialien mit Pigmentcharakter erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dimere Verbindungen der Formel (II)

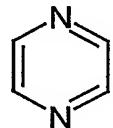


wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über R^3 oder über R^4 miteinander verknüpft sind;

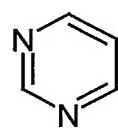
der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger heteroaromatischer Ring der Struktur A1 bis A7 ist



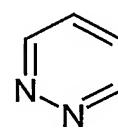
A1



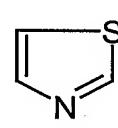
A2



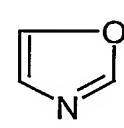
A3



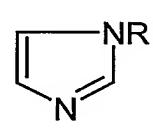
A4



A5



A6

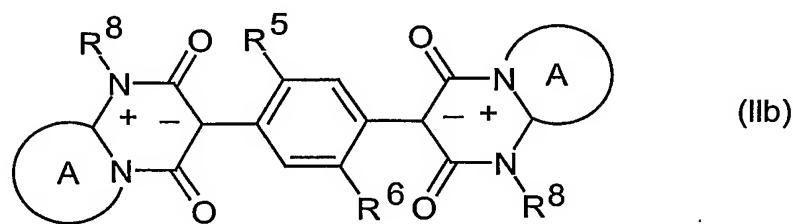
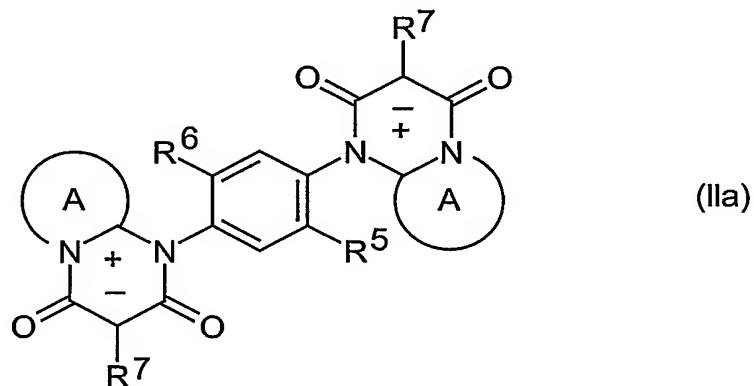


A7

wobei die Ringe A1 bis A7 unsubstituiert, mit C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl substituiert und/oder mit einem Benzolring anelliert sind, einer der Reste R^3 oder R^4 ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal,

der andere der Reste R³ oder R⁴ C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆ –Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy, Nitro, Phenyl, Alkoxycarbonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aminocarbonyl und/ oder Halogen substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Naphthyl; oder wobei die Gruppe NR⁴ zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet, und R³ ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylenradikal ist; und R ein C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb)



wobei A wie zuvor definiert ist,

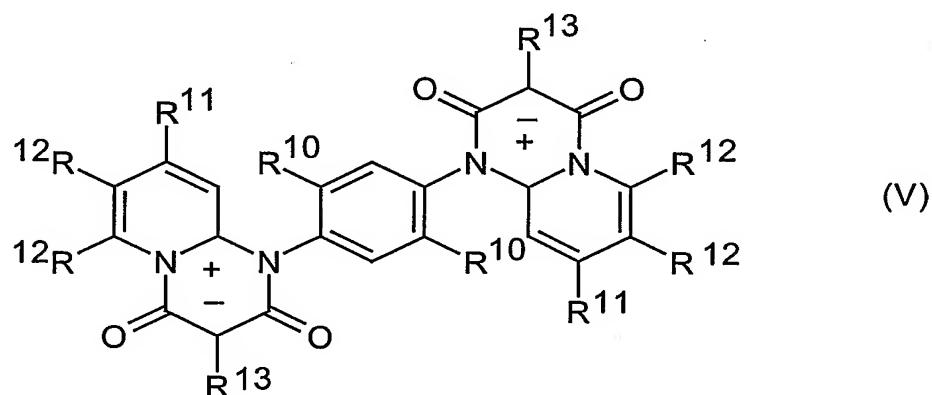
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Chlor, stehen;

R⁷ und R⁸ für C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆ –Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit 1, 2, 3 oder 4 Resten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, C₁-C₄-

Alkoxy carbonyl, Di(C₁-C₃-Alkyl)amino, Di(C₁-C₃-Alkyl)-aminocarbonyl, (C₁-C₃-Alkyl)-aminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl stehen; oder wobei die Gruppe NR⁸ zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, wie z.B. Pyrrol oder ein Benzopyrrol, bildet.

Das zuvor in der Definition für R³, R⁴, R⁷ und R⁸ genannte Phenylradikal ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe 1-, 2-, 3-Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Diethylamino-, Chlorphenyl, 2,5-Dichlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-4-methoxy- und 4-Nitrophenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (V)

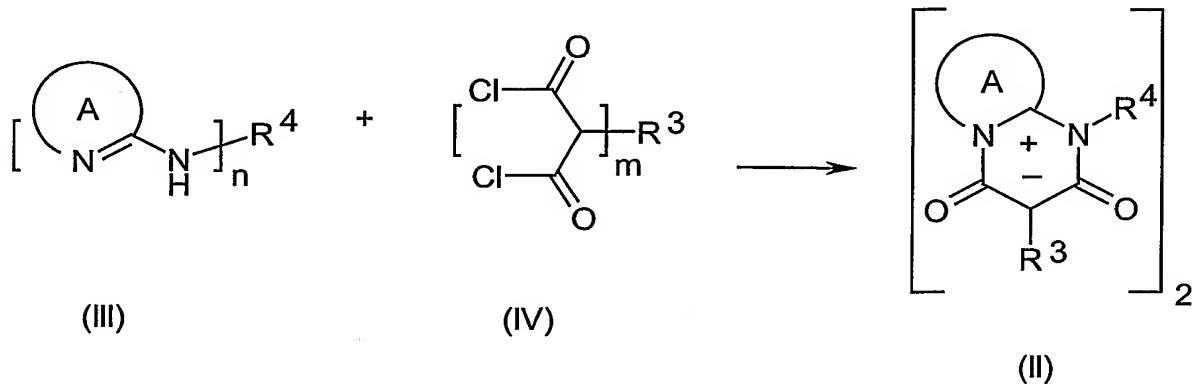


worin

- R¹⁰ Wasserstoff, Methyl oder Chlor,
- R¹¹ Wasserstoff oder Methyl,
- R¹² Wasserstoff oder zwei benachbarte Reste R¹² gemeinsam den zweiwertigen Rest C₄H₄, und
- R¹³ Methyl oder Phenyl bedeuten.

Je nach Verknüpfung der mesoionischen Verbindungen gemäß Formel (IIa) oder (IIb) eröffnet sich für die Pigmente ein breites Farbspektrum, das einen Zugang zu gelben, roten und grünen Pigmenten ermöglicht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II) können aus N-substituierten Ringen vom Typ A mit Amidinstruktur (III) und substituierten Malonylchloriden (IV) nach dem folgenden Schema hergestellt werden.



wobei entweder $m=2$ und $n=1$, oder $m=1$ und $n=2$ bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

- (a) ein Äquivalent der Verbindung der Formel (III) mit n gleich 2 mit etwa zwei Äquivalenten der Verbindung der Formel (IV) mit m gleich 1; oder
 - (b) ein Äquivalent der Verbindung der Formel (IV) mit m gleich 2 mit etwa zwei Äquivalenten der Verbindung der Formel (III) mit n gleich 1,
- kondensiert.

Im Fall von (a) werden in das Reaktionsgemisch vorteilhaft auf ein Mol-Equivalent der Verbindung (III) 2 bis 5 Mol-Equivalente, vorzugsweise 3,5 bis 4 Mol-Equivalente, der Verbindung (IV) eingesetzt.

Im Fall von (b) werden in das Reaktionsgemisch vorteilhaft auf ein Mol-Equivalent der Verbindung (IV) 2 bis 3 Mol-Equivalente, vorzugsweise 2 bis 2,5 Mol-Equivalente, der Verbindung (III) eingesetzt.

Die Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind literaturbekannt oder analog zu bekannten Verfahren zugänglich [T. Hisano, T. Matsuoka, K. Tsutsumi, K. Muraoka, M. Ichikawa, Chem. Pharm. Bull., 1981, 29 (12), 3706-3712; P. Laackmann, W. Friedrichsen, Tetrahedron, 1996, 52, 5475-5486.].

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Kondensation in Gegenwart einer Base, bevorzugt von 1 bis 5 Äquivalenten, insbesondere 2 bis 5 Äquivalenten, einer Base, bezogen auf das Amidin (III), durchzuführen. Als Base kommt z.B. Triethylamin, Pyridin, Picolin, N-Methylimidazol oder Alkalicarbonat in Betracht.

Es ist jedoch auch möglich, die Kondensation ohne Zugabe einer Base durchzuführen wobei jedoch durch unvollständige Kondensation die Ausbeute an Verbindung (II) kleiner werden kann.

Die Kondensation wird zweckmäßigerweise in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt Methylenchlorid, Chloroform, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, o-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Ethylacetat, Butylacetat, Aceton, Methylethylketon, Methyl-i-butylketon, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder

Propylenglykoldimethyl-ether, bei Temperaturen von -10 bis +100°C, bevorzugt 50 bis 80°C, durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden abfiltriert, von Reaktionsnebenprodukten durch Nachwaschen befreit, zum Abtrennen der Salze mit Wasser ausgerührt, abfiltriert und gegebenenfalls getrocknet.

Zur Verbesserung der pigmentären Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch einer Feinverteilung, z.B. einer Mahlung, und/oder einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium bei Temperaturen zwischen 40°C und 200°C, gegebenenfalls unter Druck unterworfen werden. Anschließend können die erhaltenen Pigmentsuspensionen auf die übliche Weise filtriert, der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose,

Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren Umwandlungsprodukte, oder Kunsthärze, wie Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunsthärze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Verbindungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

Es ist in manchen Fällen auch möglich, anstelle einer gemahlenen und/oder gefinishten erfindungsgemäßen Verbindung ein entsprechendes Crude mit einer BET-Oberfläche von größer als $2 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt größer als $5 \text{ m}^2/\text{g}$, einzusetzen. Dieser Crude kann zur Herstellung von Farbkonzentraten in flüssiger oder fester Form in Konzentrationen von 5 bis 99 Gew.-%, allein oder gegebenenfalls in Mischung mit anderen Crudes oder Fertigpigmenten, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-,

Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der beschriebenen Farbmittelpräparation als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-Tinten. Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger („solvent-based“) Basis, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotropen Verbindung. Gegebenenfalls können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrale, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.

Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierten Ink-Jet-Tinten noch weitere Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und gegebenenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.

UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiators.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt.

Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflösler“), 0 bis 5 Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, können hergestellt werden, indem die erfindungsgemäßen Verbindungen in das Mikroemulsionsmedium, in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert werden. Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM-Lack) auf Basis eines mittelölichen, nicht trocknenden Alkydharzes ausgewählt.

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften aus, insbesondere besitzen sie gleichzeitig hohe Farbstärken und hohe Lösemittelechtheiten oder hohe Lichteuchtheiten. Sie enthalten keine für die Umwelt bedenklichen Schwermetalle. Die aufgezählten Eigenschaften qualifizieren die erfindungsgemäßen Pigmente insbesondere zum Einsatz als Farbmittel im Druckbereich (insbesondere Druckfarben, Herstellung von Ink-Jet Tinten) sowie zur Verwendung in Lacken und in Kunststoffen, Farbfiltern und Tonern.

In den nachfolgenden Beispielen sind mit dem Begriff Equivalente Moläquivalente gemeint.

Beispiele:

A) Herstellung von 1,4-Phenylendimalonsäure:

Zu einer auf 0 bis 5°C gekühlten Suspension aus 78,9 g (0,20 mol)

1,4-Phenylendimalonsäuretetraethylester in 800 ml Eiswasser werden 56,8 g (0,86 mol) KOH (Pulver, 85 %ig) gelöst in 800 ml Wasser innerhalb von 20 min tropfenweise zugegeben. Anschließend wird für 2,5 h unter Rückfluss erwärmt wobei ca. 180 ml des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch im Eisbad gekühlt und tropfenweise mit 1000 ml 2N HCl versetzt (pH 1) und anschließend mit 8 x 500 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Ethylacetat-Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, und i. Vak. zur Trockene eingeengt. Umkristallisiert aus Tetrahydrofuran/Cyclohexan liefert 41,2 g (73 %), farblose Kristalle vom Schmp. 251 – 254°C.
Das erhaltene Produkt wird für die Herstellung des 1,4-Phenylendimalonylchlorids eingesetzt.

- B) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Malonylchlorid-Derivate aus Methylmalonsäure, Phenylmalonsäure und 1,4-Phenylendimalonsäure:

Zu einer Lösung aus 1 Equivalent des entsprechenden Malonsäurederivates in Dichlormethan werden 4,5 Equivalente Phosphorpentachlorid gegeben und für 2 h bei etwa 20°C gerührt. Gelöstes HCl-Gas wird i. Vak. (ca. 200 mbar, 45 min) entfernt. Anschließend wird das gesamte Reaktionsgemisch bei etwa 40°C i. Vak. zur Trockene eingeengt. Das erhaltene Malonylchlorid wird direkt in die Synthese der mesoionischen Verbindungen („Variante A-D“) eingesetzt.

- C) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung mesoionischer Pigmente
Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst.

Variante A

Zu 2,5 Equivalennten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei Raumtemperatur eine Lösung aus 1 Equivalent Amidin in dem verwendeten Lösungsmittel im Verlauf von 1,5–3,0 h langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 18-20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und getrocknet (80-100°C).

Variante B

Zu 4 Äquivalenten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei 50-60°C eine Lösung/Suspension aus 1 Äquivalent Amidin und 4,5 Äquivalenten Triethylamin in dem verwendeten Lösungsmittel im Verlauf von 0,5-3,0 h langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 18-20 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Der erhaltene Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet (80-100°C).

Variante C

Zu 4,0 Äquivalenten Malonylchlorid-Derivat (Herstellung siehe Allgemeine Vorschrift), gelöst in dem verwendeten Lösungsmittel, wird bei 20°C unter starkem Rühren 1 Äquivalent Amidin zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 4,5 Äquivalenten Triethylamin in dem verwendeten Lösungsmittel im Verlauf von 0,5-3,0 h langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 18-20 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Der erhaltene Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet (80-100°C).

Variante D

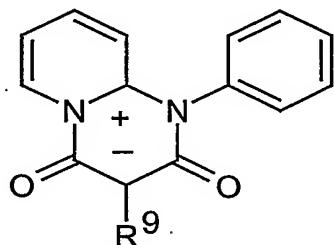
Unter Rückfluss wird zu einer Lösung aus 2,2 Äquivalenten Amidin und 4,5 Äquivalenten Triethylamin in dem angegebenen Lösungsmittel, tropfenweise im Verlauf von 0,5-2,5 h eine Lösung aus 1 Äquivalent 1,4-Phenylendimalonylchlorid (Herstellung siehe Allgemeine Vorschrift) im angegebenen Lösungsmittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss für 18-20 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Der erhaltene Filterpresskuchen wird in Wasser gerührt, filtriert und mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet (80-100°C).

D) Nachbehandlung der Pigmente

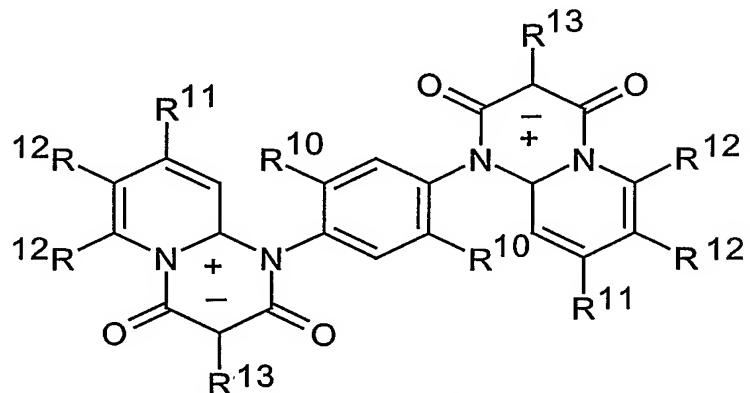
Zur Nachbehandlung wird das erhaltene Rohpigment („Variante A-D“) in dem verwendeten Lösungsmittel unter Rückflussbedingungen gerührt, filtriert, gewaschen, getrocknet (80-100°C) und gemahlen.

Beispiele 1 bis 14:

Beispiele 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele.

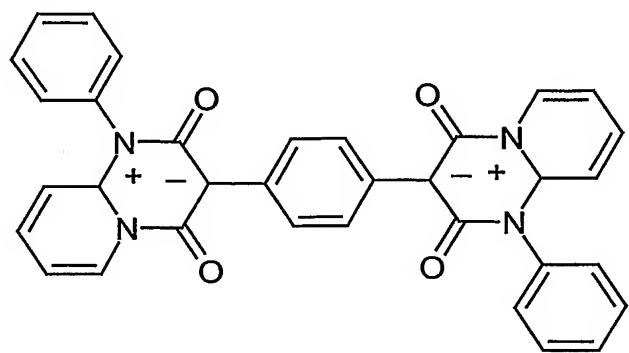


1 - 2

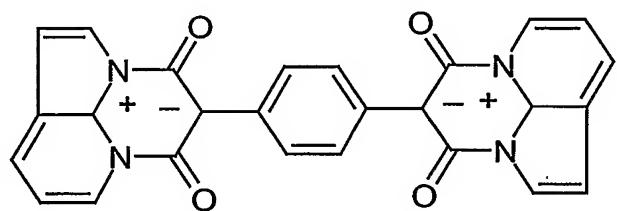


3 - 10

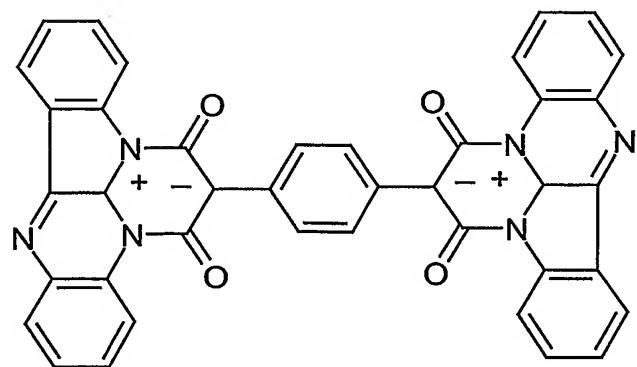
| Beispiel | R ⁹ | R ¹⁰ | R ¹¹ | R ¹² | R ¹³ |
|----------|----------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|
| 1 | Me | -- | -- | -- | -- |
| 2 | Ph | -- | -- | -- | -- |
| 3 | -- | H | H | H | Me |
| 4 | -- | H | H | H | Ph |
| 5 | -- | Me | H | H | Me |
| 6 | -- | Me | H | H | Ph |
| 7 | -- | Cl | H | H | Me |
| 8 | -- | Cl | H | H | Ph |
| 9 | -- | H | Me | H | Ph |
| 10 | -- | H | H | *  | Ph |



11

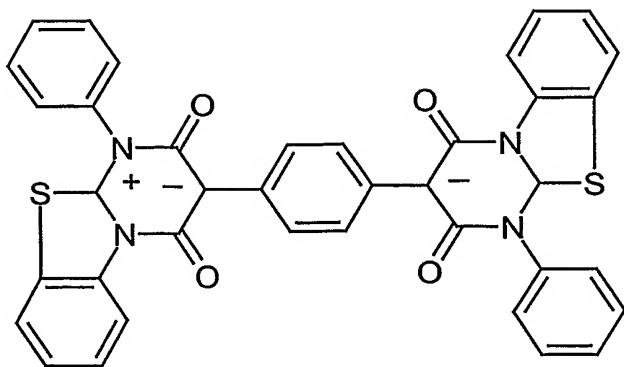


12



13

14



14

Tabelle 1 - Reaktionsbedingungen / Nachbehandlung / Ausbeuten

| Bsp. | Variante | Malonylchlorid | Ansatzgröße [mol] ^[1] | Lösungsmittel (Malonylchlorid/Amidin) | Nachbehandlung ^[2] | Ausb. [%] |
|------|----------|-----------------|----------------------------------|--|-------------------------------|-----------|
| 1 | A | Methyl- | 0.2 | CH ₂ Cl ₂ (300/250 ml) | -- | 53 |
| 2 | A | Phenyl- | 0.2 | CH ₂ Cl ₂ (300/150 ml) | -- | 34 |
| 3 | B | Methyl- | 0.125 | MEK (400/1850 ml) | DMF/MeOH | 71 |
| 4 | B | Phenyl- | 0.1 | MEK (300/1500 ml) | CHCl ₃ | 89 |
| 5 | C | Methyl- | 0.1 | MEK (500/200 ml) | DMF/CHCl ₃ | 32 |
| 6 | C | Phenyl- | 0.1 | MEK (500/200 ml) | DMF | 89 |
| 7 | B | Methyl- | 0.074 | CHCl ₃ (250/1000 ml) | DMF/i-BuOH | 38 |
| 8 | B | Phenyl- | 0.1 | CHCl ₃ (250/1500 ml) | DMF | 66 |
| 9 | B | Phenyl- | 0.08 | CHCl ₃ (240/1500 ml) | DMF | 55 |
| 10 | C | Phenyl- | 0.095 | CHCl ₃ (500/200 ml) | DMF | 87 |
| 11 | D | 1,4-Phenylendi- | 0.022 | CH ₂ Cl ₂ (50/75 ml) | DMF | 64 |
| 12 | D | 1,4-Phenylendi- | 0.022 | CH ₂ Cl ₂ (50/75 ml) | -- | 78 |
| 13 | D | 1,4-Phenylendi- | 0.022 | THF (50/75 ml) | -- | 89 |
| 14 | D | 1,4-Phenylendi- | 0.022 | CH ₂ Cl ₂ (50/75 ml) | DMSO | 27 |

^[1] bezogen auf das Amidin;

^[2] unter Rückfluss 30-60 min.

DMF = Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid, MEK = Methylethylketon,

MeOH = Methanol, THF = Tetrahydrofuran.

Tabelle 2 - Physikalische Daten / Pigmenteigenschaften

| Bsp. | Pigmentfarbe | Festkörper- fluoreszenz ^[3] | Schmp. [°C] | MALDI-TOF-MS (DHB, m/z, pos. Modus) |
|------|------------------|---|----------------|---|
| 1 | grünstichig Gelb | ja | 275-280 | 253.2 [M+H], 225.2 [M+H-CO] |
| 2 | grünstichig Gelb | ja | 237-241 | 314.4 [M], 286.4 [M-CO] |
| 3 | grünstichig Gelb | ja | 374-379 | 427.4 [M], 399.4 [M-CO] |
| 4 | Gelb | ja | 352-357 | 551.6 [M], 522.6 [M-CO] |
| 5 | Gelb | ja | 377-381 | 455.6 [M+H] |
| 6 | Gelb | ja | 368-375 | 479.8 [M+H], 550.8 [M-CO] |
| 7 | Gelb | ja | 377-381 | 493.1, 495.2, 497.1 [M-H], 461.2, 459.2 [M-HCl] |
| 8 | Gelb | ja | 389-393 | 618.1, 620.1, 622.1 [M], 619.1, 621.1, 623.1, [M+H], 590.1, 592.1 [M-CO] |
| 9 | Gelb | ja | 386-391 | 579.2 [M+H], 550.2 [M-CO] |
| 10 | Orange | ja | 312-315 | 651.8 [M+H], 622.7 [M-CO] |
| 11 | rotstichig Gelb | ja | 372-375 | 550.3 [M], 522.3 [M-CO] |
| 12 | Rot | nein | > 400 | 446.3 [M] |
| 13 | dunkel Grün | nein | > 400 | 648.8 [M], 621.8 [M+H-CO] |
| 14 | Gelb | nein | 359-364 | 662.5 [M], 634.5 [M-CO] |

[3] im UV-Licht bei 366 nm.

DHB = 2,5-Dihydroxybenzoësäure

MALDI-TOF-MS = Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight – Mass Spectrometry.

Anwendungsbeispiele:

In Tabelle 3 sind die Lösemittelechtheiten und Farbstärken der mesoionischen Vergleichsverbindungen 1 und 2 im Vergleich mit den Eigenschaften der durch Dimerisierung erhaltenen erfundungsgemäßen Verbindungen 4 und 11 angegeben.

Tabelle 3

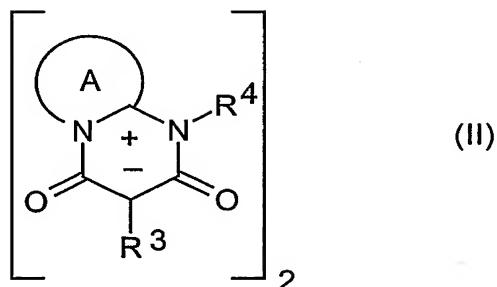
| Bsp. | Pigmentfarbe | Lösemittelechtheit | Farbstärke |
|------|------------------|--------------------|------------|
| 1 | grünstichig Gelb | 3 | 0,10 |
| 2 | grünstichig Gelb | 2 | 0,06 |
| 4 | Gelb | 3-4 | 2,40 |
| 11 | rotstichig Gelb | 4-5 | 1,58 |

Die Lösemittelechtheit wurde gegen die 5-stufige Grauskala nach DIN 54002 ermittelt.

Die Farbstärke gibt an, wie viele Teile TiO_2 notwendig sind, um 1 Teil Buntpigment auf 1/3 Standard-Farbtiefe zu bringen: 1 : x TiO_2 (Farbstärke und ihre Messung ist definiert nach DIN EN ISO 787-26).

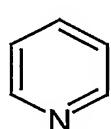
Patentansprüche:

1) Dimere Verbindung der Formel (II)

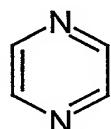


wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über R^3 oder über R^4 miteinander verknüpft sind;

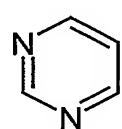
der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger heteroaromatischer Ring der Struktur A1 bis A7 ist



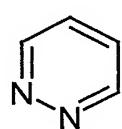
A1



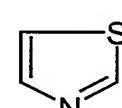
A2



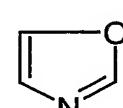
A3



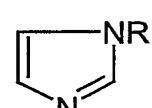
A4



A5



A6



A7

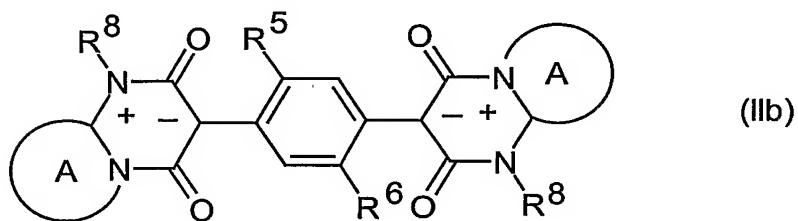
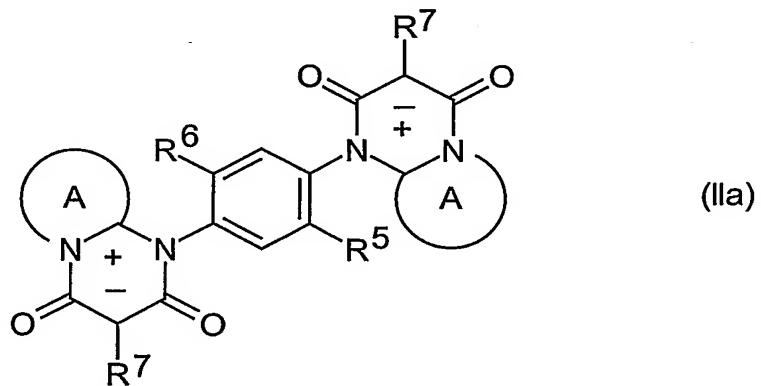
wobei die Ringe A1 bis A7 unsubstituiert, mit C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiert und/oder mit einem Benzolring anelliert sind,

einer der Reste R^3 oder R^4 ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal,

der andere der Reste R^3 oder R^4 C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy, Nitro, Phenyl, Alkoxy carbonyl, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid, C_5 - C_6 -Cycloalkyl oder Naphthyl;

oder wobei die Gruppe NR^4 zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet, und R^3 ein unsubstituiertes oder ein mit Alkyl, Alkoxy und/oder Halogen substituiertes Phenylradikal ist; und R ein C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

2) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb)



wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander, für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen stehen;

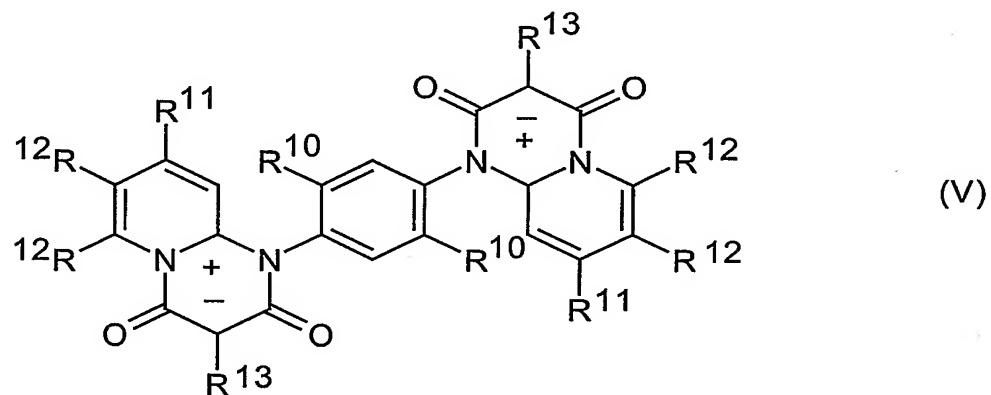
R^7 und R^8 für C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder ein mit 1, 2, 3 oder 4 Resten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, Di(C₁-C₃-Alkyl)amino, Di(C₁-C₃-Alkyl)-aminocarbonyl, (C₁-C₃-Alkyl)-aminocarbonyl, Aminocarbonyl und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl stehen; oder wobei die Gruppe NR⁸ zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet.

3) Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten.

4) Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R^3, R^4, R^7 und R^8 ein substituiertes Phenylradikal aus der Gruppe 1-, 2-, 3-Methyl-, Ethyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Diethylamino-, Chlor-, 2,5-Dichlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-4-methoxy- und 4-Nitrophenyl ist.

5) Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Formel (V)



worin

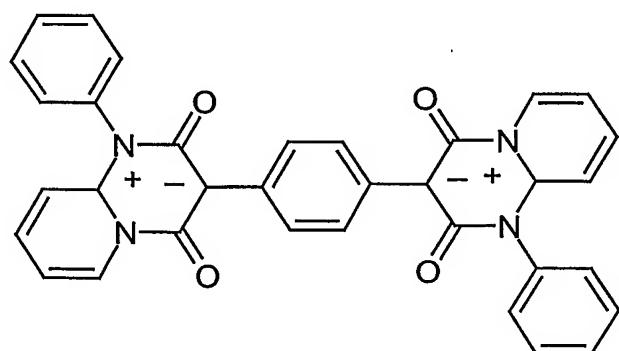
R^{10} Wasserstoff, Methyl oder Chlor,

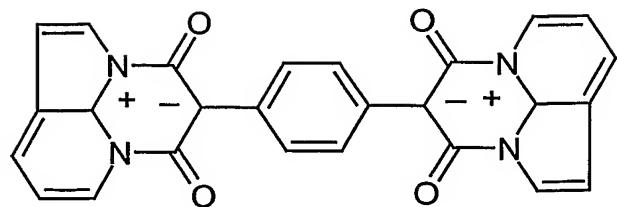
R^{11} Wasserstoff oder Methyl,

R^{12} Wasserstoff oder zwei benachbarte Reste R^{12} gemeinsam den zweiwertigen Rest C_4H_4 , und

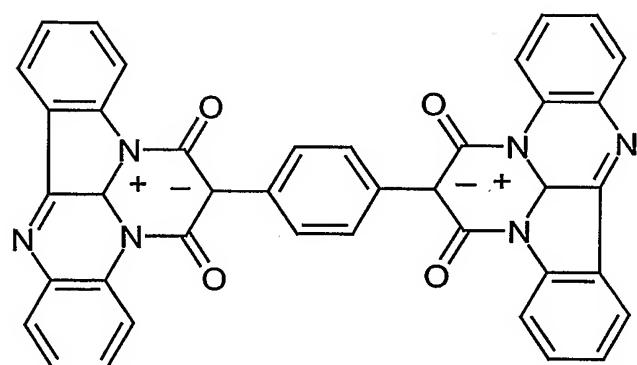
R^{13} Methyl oder Phenyl bedeuten.

6) Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel (11), (12), (13), oder (14)

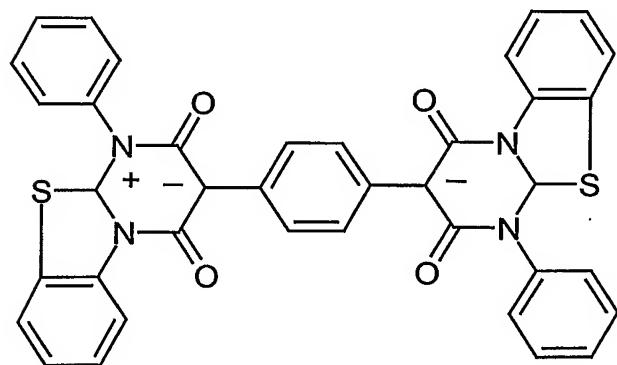




12



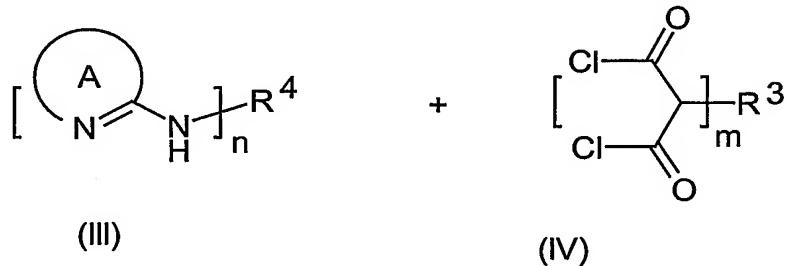
13



14

- 7) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder
- ein Equivalent der Verbindung der Formel (III) mit n gleich 2 mit etwa zwei Equivalenzen der Verbindung der Formel (IV) mit m gleich 1; oder

- (b) ein Äquivalent der Verbindung der Formel (IV) mit $m = 2$ mit etwa zwei Äquivalenten der Verbindung der Formel (III) mit $n = 1$, kondensiert

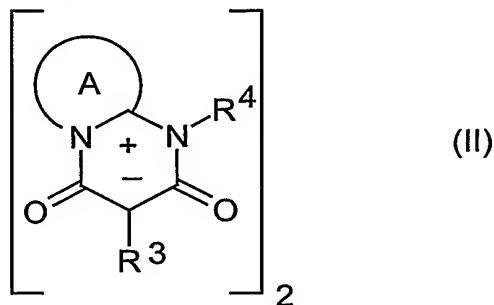


- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation in Gegenwart einer Base erfolgt.
 - 9) Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (II) einer Feinverteilung und/oder Lösemittelbehandlung unterzogen wird.
 - 10) Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft.
 - 11) Verwendung nach Anspruch 10 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern, Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.

Zusammenfassung

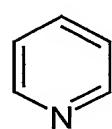
Mesoionische Pigmente

Die Erfindung betrifft eine dimere Verbindung der Formel (II)

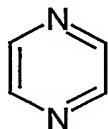


wobei die beiden monomeren Einheiten entweder über R^3 oder über R^4 miteinander verknüpft sind;

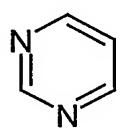
der Ring A ein fünf- oder sechsgliedriger heteroaromatischer Ring der Struktur A1 bis A7 ist



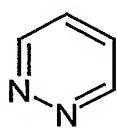
A1



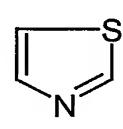
A2



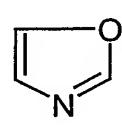
A3



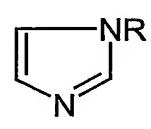
A4



A5



A6



A7

wobei die Ringe A1 bis A7 unsubstituiert, substituiert oder mit einem Benzolring anelliert sind,

einer der Reste R^3 oder R^4 ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenylradikal, der andere der Reste R^3 oder R^4 C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl;

oder wobei die Gruppe NR^4 zusammen mit dem Ring A einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, bildet, und R^3 ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenylradikal ist.